

PATENT

(Practitioner's Docket No. IN-5554)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Hubert BAUMGART
Heinz-Peter RINK
Detlef KRATZ

Serial No.: This application is a National
Phase of Patent Application
PCT/EP00/07890 filed 14. August 2000.

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: February 13, 2002

Examiner: Not Assigned

For: OLIGOMERS AND POLYMERS ON THE BASIS OF DIETHYL-OCTANEDIOLS,
METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USE THEREOF

Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

"Express Mail" label number

EH468390720US

Date of Deposit

February 13, 2002

I hereby certify that the following attached paper or fee

☒

German Application PCT/EP00/07890

Specification on
the abstract on

38

pages;
page(s);

claims on

drawings on

04

pages;
page(s).

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10
on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Marjorie Ellis

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)

Marjorie Ellis
Signature of person mailing paper or fee)

Note Each paper must have its own certificate and the "Express Mail" label number as a part thereof or attached thereto. When, as here, the certification is presented on a separate sheet, that sheet must (1) **be signed** and (2) **fully identify and be securely attached to the paper or fee it accompanies**. Identification should include the serial number and filing date of the application as well as the type of paper being filed, e.g. complete application, specification and drawings, responses to rejection or refusal, notice of appeal, etc. if the serial number of the application is not known, the identification should include at least the name of the inventor(s) and the title of the invention

Note The label number need not be placed on each page. It should, however, be placed on the first page of each separate document, such as, a new application, amendment, assignment, and transmittal letter for a fee, along with the certificate of mailing by "Express Mail". Although the label number may be on checks, such a practice is not required. In order not to deface formal drawings it is suggested that the label number be placed on the back of each formal drawing of the drawings be accompanied by a set of informal drawings on which the label number is placed

Oligomere und Polymere auf der Basis von Diethyloctandiolen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oligomere und Polymere, die
5 stellungsisomere Diethyloctandiole als Monomerbausteine enthalten. Außerdem
betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Oligomeren und
Polymeren zur Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und
Beschichtungstoffen, insbesondere Lacken, sowie deren Folgeprodukte, d.h. die
Formteile, Folien, Fasern, Klebschichten und Beschichtungen, insbesondere
10 Lackierungen.

Zur Flexibilisierung von Polyestern oder Polyesterbausteine enthaltenden
Copolymeren und hiermit hergestellten Formteilen, Klebschichten und
Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, werden üblicherweise die C6-
15 Bausteine Hexandiol-1,6 und/oder Adipinsäure verwendet. Außerdem sind
Polyester und Polyester-co-polyurethane, die 2-Methyl-1,8-octandiol sowie
gegebenenfalls Nonan-1,9-diol als C9-Monomerbausteine einkondensiert
enthalten, aus zahlreichen japanischen Patentschriften wie beispielsweise JP-A-
63182330, JP-A-01215876, JP-A-01242674, JP-A-02264082, JP-A-06329751,
20 JP-A-0493316, JP-A-02264082, JP-A-02147238 oder JP-A-02041379, der
europäischen Patentschrift EP-A-0 562 577 oder aus der britischen Patentschrift
GB-A-2248844 bekannt. Des weiteren geht aus der japanischen Patentschrift JP-
A-09272731 ein Polyester hervor, der 2,7-Dimethyl-1,8-octandiol als C10-
Monomerbaustein enthält.

25

Diese Oligomeren und Polymeren weisen bereits gute anwendungstechnische
Eigenschaften auf, indes stößt man bei der Variation ihres Eigenschaftsprofils,
beispielsweise der weiteren Flexibilisierung, an eine Grenze, bei deren
Überschreiten sich Nachteile bemerkbar machen, etwa eine Verringerung der
30 Härte. Will man daher ihre anwendungstechnischen Eigenschaften weiter
variieren und verbessern, damit sie neuen Verwendungszwecken zugeführt

werden können und/oder in ihren bisherigen Verwendungszwecken neue Vorteile bieten, wird es notwendig, neue Monomerbausteine und neue Oligomere und Polymere bereitzustellen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue Oligomere und Polymere als Alternative zu den bisher bekannten bereitzustellen. Dabei sollen die neuen Polymeren und Oligomeren die vorteilhaften Eigenschaften der bekannten Oligomeren und Polymeren bewahren und zusätzlich neue Möglichkeiten bieten, das Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit zu variieren, so daß sie auch für
10 neue Verwendungszwecke in Betracht kommen.

Demgemäß wurden die neuen Oligomeren und Polymeren gefunden, die mindestens ein stellungsisomeres Diethyloctandiol als Monomerbaustein enthalten.

15

Im folgenden werden diese neue Oligomeren und Polymeren als „erfindungsgemäße Oligomere und Polymere“ bezeichnet.

- Außerdem wurden die neuen Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe
20 gefunden, die mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer und/oder Polymer enthalten. Im folgenden werden diese neuen Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe als „erfindungsgemäße Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

- 25 Des weiteren wurden neue Formteile, Folien und Fasern gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbar sind. Im folgenden werden sie als „erfindungsgemäße Formteile, Folien und Fasern“ bezeichnet.

- Ferner wurden neue Klebschichten gefunden, die aus den erfindungsgemäßen
30 Klebstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Klebschichten“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden neue Beschichtungen gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen“ bezeichnet werden.

5

Darüber hinaus wurden neue Substrate gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Klebschicht und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Verbindungen verstanden, welche 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten enthalten. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 425, »Oligomere«, verwiesen.

15

Demgegenüber werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Polymeren Verbindungen verstanden, welche mehr als 10, insbesondere mehr als 15, wiederkehrende Monomereinheiten enthalten. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 464, »Polymere«, verwiesen.

20

Der wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren ist mindestens ein stellungsisomeres Diethyloctandiol.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiol enthalten eine lineare C8-Kohlenstoffkette.

Bezüglich der beiden Ethylgruppen weist die C8-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5.

30 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung stehen, d. h., daß es sich um 2,4-Diethyloctandiole handelt.

Bezüglich der beiden Hydroxylgruppen weist die C8-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8.

- 5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung stehen, d. h., daß es sich um Diethyloctan-1,5-diole handelt.

Die beiden Substitutionsmuster werden in beliebiger Weise miteinander kombiniert, d. h., daß es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden
10 Diethyloctandiolen um

2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

15

2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 20 2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 2,6- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
25 2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 2,7- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
30 5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 5 3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
10 2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol oder um

- 4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
15 5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol

handelt.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole
20 können als einzelne Verbindungen oder als Gemische von zwei oder mehr
Diethyloctandiolen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomeren und
Polymeren verwendet werden.

- Besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung von 2,4-Diethyloctan-1,5-
25 diol.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole sind
an sich bekannte Verbindungen und können mit Hilfe üblicher und bekannter
Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die basenkatalysierte
30 Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als Nebenprodukte
chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

Ihr Anteil an den erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren kann außerordentlich breit variieren und richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren und
5 deren hierfür erforderlichen Eigenschaftsprofil. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn sie in den Ausgangsprodukten der erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren in einer Menge von, bezogen auf die Ausgangsprodukte, 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 7 bis 45 Gew.-% enthalten sind.

10

Die erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere entstammen den üblichen und bekannten Oligomer- und Polymerklassen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 464, »Polymere«, verwiesen. Wesentlich ist, daß die erfindungsgemäß zu
15 verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren in diese als Monomerbausteine eingebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren sind linear oder verzweigt
20 aufgebaut. Es ist auch möglich, daß in den erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren lineare Ketten mit hochverzweigten Ketten kombiniert sind. Die Oligomer- und Polymerketten sind hinsichtlich der Monomerbausteine blockartig, kammartig oder statistisch aufgebaut. Selbstverständlich können diese Aufbauprinzipien in beliebiger Weise miteinander kombiniert werden. Des
25 weiteren können die erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren eine Kern-Schale-Struktur aufweisen und/oder als vernetzte Mikroteilchen vorliegen.

Dementsprechend kann auch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n und die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n der erfindungsgemäßen
30 Oligomeren und Polymeren je nach Verwendungszweck und Struktur außerordentlich breit variieren. Erfindungsgemäß sind zahlenmittlere

Molekulargewichte M_n von 700 bis 2.000.000 von Vorteil. Innerhalb dieses Bereichs bieten zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 1.000 bis 1.500.000, insbesondere 2.000 bis 1.000.000, weitere besondere Vorteile. Hierbei liegt die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n vorteilhafterweise bei 1,1 bis 20, vorzugsweise 1,2 bis 15 und insbesondere 1,3 bis 10.

Beispiele vorteilhafter erfindungsgemäßer Oligomere und Polymere sind Polyadditionsharze, Polykondensationsharze oder Harze, die durch Polyaddition und Polykondensation hergestellt werden. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele vorteilhafter erfindungsgemäßer Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide oder Copolymere, die Ether -, Ester -, Carbonat -, Urethan-, Harnstoff-, Amid- und/oder Imidgruppen in den Oligomer- und/oder Polymerketten enthalten.

Beispiele besonders vorteilhafter erfindungsgemäßer Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Polyurethane, Polyester-co-polyether, Polyester-co-polycarbonate, Polyester-co-polyurethane, Polyester-co-polyamide, Polyester-co-polyharnstoffe oder Polyester-co-polyimide.

Von diesen sind wiederum die Polyester, die Polyurethane und die Polyester-co-polyurethane ganz besonders vorteilhaft.

Methodisch gesehen weist deren Herstellung keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Polykondensationsharzen und Polyadditionsharzen.

Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Polyester erhältlich durch Umsetzung von Polycarbonsäuren und den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiolen sowie gegebenenfalls
5 weiteren Polyolen und/oder Monocarbonsäuren.

Beispiele geeigneter Polycarbonsäuren sind aromatische Polycarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure oder Pyromellithsäure sowie ihre kernsubstituierten Alkylderivate; cycloaliphatische
10 Polycarbonsäuren wie Tetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure oder Tricyclodecan-Dicarbonsäure, welche sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form
15 sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden können; oder acyclische Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure, Maleïnsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Dimerfettsäuren.

20

Erfindungsgemäß geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten
25 Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Beispiele geeigneter, gegebenenfalls angewandter Monocarbonsäuren sind 2-Ethylhexansäure, 3,3,5-Trimethylhexansäure, Isononansäure, Pelargonsäure, Fettsäuren aus Kokosefett, Fettsäuren natürlicher Öle, Harzsäuren, Benzoësäure
30 oder p-tert.-Butylbenzoësäure.

Beispiele geeigneter Polyole, die neben den erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiolen zu Zwecken der weiteren Variation des Eigenschaftsprofils als Ausgangsprodukte verwendet werden können, sind Diole wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, Methylpropan-1,3-diol, 5 Etheroligomere des Etylenglykols und Propylenglykols wie Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, 10 Tricyclodecandimethanol (TCD), Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropan-diol, Octandiole, Nonandiole, 2-Butyl-2-ethylpropan-diol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropan-diol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropan-diol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropan-diol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropan-diol-1,3, 2,2-Di-propylpropan-diol-1,3 2-Cyclo-hexyl-2-methyl-propandiol-1,3, 2,5-Dimethyl-15 hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder Dimerdiole aus Dimerfettsäuren; oder Triole wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 20 Trishydroxyethylisocyanurat oder Pentaerythrit.

Hierbei werden die Diole und die Triole in einem molaren Verhältnis angewandt, daß der gewünschte Verzweigungsgrad resultiert.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie sie beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben sind. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, 30 Dibutylzinndilaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Enthalten die erfindungsgemäßen Polyester noch mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere zwei freie Hydroxylgruppen, können sie in besonders vorteilhafter Weise der Herstellung von weiteren erfindungsgemäßen Polymeren, d. h. Polyester-co-polymeren dienen, was einen weiteren ganz besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Polyester darstellt.

Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Polyurethane nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyurethanchemie aus Polyisocyanaten und den erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiolen sowie gegebenenfalls weiteren Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, erhältlich. Anstelle der erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole oder zusätzlich zu diesen werden mit besonderem Vorteil auch die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Polyester verwendet, wodurch die erfindungsgemäßen Polyester-co-polyurethane resultieren.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-

Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, das erhältlich ist durch Phosgenierung von
5 Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, wie es in den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
10 Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethyliendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-
15 , 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

20

Beispiele geeigneter gegebenenfalls als Ausgangsprodukte angewandter weiterer Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, sind

- 25 - gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von Verzweigungen, insbesondere die vorstehend beschriebenen Diole und Triole,
- 30 - Polyamine,

- Aminolakohole und
- Verbindungen, durch welche stabilisierende (potentiell) ionische und/oder nichtionische funktionelle Gruppen eingeführt werden.

5

Weitere Beispiele gut geeigneter Verbindungen dieser Art sowie Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyester-co-polyurethanen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 073 517, EP-A-0 089 497, EP-A-0 228 003, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817 oder EP-A-0 574 417 bekannt.

10

Weitere besondere Vorteile resultieren, wenn die erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere mit olefinisch ungesättigten Monomeren zu Pfropfmischpolymerisaten umgesetzt werden.

15 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere sind

- im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester,
- Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen
20 und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinsich ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich
25 sind,
- Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen,
- 30 - Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül,

- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül,
5
- cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien, insbesondere Ethylen,
10
- (Meth)Acrylsäureamide,
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie die Glycidylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
15
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe,
- Nitrile,
- Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide,
20 N-Vinylpyrrolidon, Vinylester oder Vinylether,
- Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester.

Weitere Beispiele für geeignete olefinisch ungesättigte Monomere sowie
25 geeignete Methoden der Pfropfmischpolymerisation werden beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 730 613 oder EP-A- 0 787 159 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren können funktionelle Gruppen
30 enthalten, die mit komplementären funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen. Dabei können sich die komplementären funktionellen Gruppen in den

- erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren selbst befinden, wodurch diese selbstvernetzend werden. Die komplementären funktionellen Gruppen können sich indes auch in Verbindungen befinden, die getrennt von den erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren vorliegen. Von der Fachwelt werden derartige Gemische als fremdvernetzende Systeme und die betreffenden Verbindungen als Vernetzungsmittel bezeichnet. In diesen fremdvernetzenden Systemen übernehmen die erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren die Funktion der Bindemittel.
- Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer funktioneller Gruppen, welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R^1 und R^2 stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen im

Bindemittel (selbstvernetzend)

<u>Bindemittel</u>	und	<u>Vernetzungsmittel</u>
	oder	
<u>Vernetzungsmittel</u>	und	<u>Bindemittel</u>

-SH	-C(O)-OH
-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-

15

-OH

-NCO

-O-(CO)-NH-(CO)-NH₂

-NH-C(O)-OR

5 -O-(CO)-NH₂-CH₂-OH-CH₂-O-CH₃-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)₂

10

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

-NH-C(O)-NR¹R²

15

= Si(OR)₂

O

-CH-CH₂

20

-C(O)-OH

O

-CH-CH₂

25

-O-C(O)-CR=CH₂

-OH

-O-CR=CH₂-NH₂

30

-C(O)-CH₂-C(O)-R-CH=CH₂

Anstelle dieser komplementären funktionellen Gruppen oder zusätzlich zu diesen
5 können die erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere funktionelle Gruppen
enthalten, die bei der Einwirkung von aktinischer Strahlung miteinander oder mit
anderen Gruppen reagieren. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind die
vorstehend aufgeführten Allyl- und Vinylgruppen. Weitere Beispiele geeigneter
Gruppen sind Acrylat- und Methacrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen.
10 Bei der aktinischen Strahlung kann es sich um elektromagnetische Strahlung wie
Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahes IR-Licht (NIR) oder
um Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen handeln.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere
15 eignen sich hervorragend für die Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und
Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen können
erfindungsgemäße flüssige oder feste Oligomere und Polymere verwendet
20 werden, die die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen enthalten, so
daß sie in üblicher und bekannter Weise durch Erhitzen und/oder durch
Bestrahlen mit aktinischer Strahlung zu duroplastischen erfindungsgemäßen
Formteilen, Folien und Fasern verarbeitet werden können. Indes werden
vorteilhafterweise feste erfindungsgemäße Oligomere und Polymere verwendet,
25 die thermoplastische Eigenschaften haben und keine reaktiven funktionellen
Gruppen mehr aufweisen, so daß sie in üblicher und bekannter Weise
beispielsweise durch Extrusion gefolgt von Spritzgießen, Folienblasen oder dem
Ziehen von Fasern zur thermoplastischen erfindungsgemäßen Formteilen, Folien
und Fasern verarbeitet werden können.

Die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern lassen sich in hervorragender Weise mit den erfindungsgemäßen Klebstoffen verkleben und/oder mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen beschichten bzw. lackieren.

5

Die erfindungsgemäßen Formmassen bestehen aus den erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren oder sie enthalten übliche und bekannte Kunststoffadditive in wirksamen Mengen.

10 Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Klebstoffen, die als Kontaktkleber dienen, werden vorzugsweise erfindungsgemäße Oligomere und Polymere verwendet, die keine oder nur eine sehr geringe Menge der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen enthalten.

15 Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Klebstoffen, die als Reaktivkleber dienen, werden vorzugsweise erfindungsgemäße Oligomere und Polymere verwendet, die über eine größere Menge der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen verfügen, so daß sie thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können. Darüber hinaus können die
20 erfindungsgemäßen Klebstoffe die nachstehend bei den Beschichtungsstoffen beschriebenen Additive enthalten, sofern diese für die Verwendung in Klebstoffen in Betracht kommen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich die nachstehend
25 beschriebenen Substrate, insbesondere die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, in hervorragender Weise verkleben.

Ganz besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, insbesondere von
30 Lacken, verwendet. Für diesen Verwendungszweck werden vorzugsweise Oligomere und Polymere verwendet, die die vorstehend beschriebenen

funktionellen Gruppen enthalten. Hierbei sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe im vorstehend genannten Sinne selbstvernetzend oder fremdvernetzend, insbesondere aber fremdvernetzend. Des weiteren sind sie thermisch oder mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar, welch letzteres von der Fachwelt auch als Dual Cure bezeichnet wird.

Die Auswahl der jeweiligen komplementären funktionellen Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung keine unerwünschten Reaktionen eingehen dürfen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll.

Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen, welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen oder Carboxylgruppen und Epoxygruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, welche als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme vorliegen, erfindungsgemäß bevorzugt angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen in den Bindemitteln und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen in den Vernetzungsmitteln verwendet werden.

Können höhere Vernetzungstemperaturen, beispielsweise von 100 °C bis 180 °C, angewandt werden, kommen als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe auch Einkomponentensysteme in Betracht, worin die funktionellen Gruppen in den Bindemitteln vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, und die funktionellen Gruppen in den Vernetzungsmitteln vorzugsweise Anhydrid-

, Carboxy-, Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-
5 System ein thermisch härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

10

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu
15 verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur
20 Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparaturlackierung, angewandt.

Nicht zuletzt können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe physikalisch härtend sein, d. h., durch Lösemittelabgabe aus den applizierten
25 Beschichtungsstoffen und/oder durch Koaleszenz der Bindemittelteilchen vernetzen. Die Verknüpfung innerhalb der Lackierungen erfolgt durch Verschlaufen der Polymerketten der Bindemittel. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 274 und 275, »Härtung«, verwiesen.

30

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wird zur Herstellung dekorativer und/oder schützender Beschichtungen, insbesondere Lackierungen wie transparente Klarlackierungen, Grundierungen, insbesondere Steinschlagschutzgrundierungen und Füller, oder farb- und/oder effektgebende Lackierungen, insbesondere Decklackierungen und Basislackierungen, verwendet. Dabei können die Lackierungen ein- oder mehrschichtig sein.

Zu diesen Verwendungszwecken werden dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff im allgemeinen lackübliche Additive in wirksamen Mengen zugesetzt. Art und Menge der Additive richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Vorzugsweise sind diese Additive unter den Verarbeitungs- und Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht flüchtig.

Wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe als Decklack oder Basislack verwendet, enthält er farb- und/oder effektgebende Pigmente in üblichen und bekannten Mengen. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische und anorganische Füllstoffe in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

Diese Additive entfallen, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Klarlacke verwendet werden.

Beispiele geeigneter Additive, welche sowohl in den erfindungsgemäßen
5 Klarlacken und Decklacken vorhanden sein können, sind

- übliche und bekannte oligomere und polymere Bindemittel wie thermisch
härtbare hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder
blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate
10 oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze,
Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone,
Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole,
partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer
Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere,
15 Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacryla-
te, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und
die entsprechenden Methacrylate;
- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung
20 härtbare Reaktiverdünner wie die erfindungsgemäß zu verwendenden
Diethyloctandiole als solche, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate
oder (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;
- UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie Benztriazole, Triazine oder
25 Oxalanilide;
- Radikalfänger wie HALS-Verbindungen;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische
30 Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide,

Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;

- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
- 10 - Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, 15 verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- Slipadditive;
- 20 - Polymerisationsinhibitoren wie Phosphite;
- Entschäumer;
- 25 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon- säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen, Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- 5 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“);
- 10 - filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis
- 15 252, verwiesen;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304,
- 20 DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- Rheologiesteuender Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945
- 25 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische
- 30 Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure,

Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder
hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

5 - Flammenschutzmittel und/oder

- Mattierungsmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch
10 »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998,
beschrieben.

Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in üblichen
und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt.

15

Die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe
kann je nach ihrem Verwendungszweck außerordentlich breit variieren, was ein
weiterer wesentlicher Vorteil der Beschichtungsstoffe ist. Im allgemeinen
empfiehlt es sich, die vom Stand der Technik her bekannten Mengen an
20 Bindemitteln, Vernetzungsmitteln und Additiven anzuwenden. Von Vorteil sind
hierbei erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, die

- 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis
75 Gew.-% und insbesondere 4 bis 70 Gew.-% mindestens eines
25 erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren,

- 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis
45 Gew.-% und insbesondere 4 bis 40 Gew.-% mindestens eines
Vernetzungsmittels sowie

30

- 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 75 Gew.-% und insbesondere 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines Additivs,
- 5 wobei sich die Prozentangaben auf den Festkörpergehalt des betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs beziehen und sich zu 100 Gew.-% addieren.

Der Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

10

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen LösemitteIn und/oder Wasser ist (100%-System).

- 15 Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in organischen LösemitteIn und/oder Wasser handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des Beschichtungsstoffs, daß hierbei Feststoffgehalte bis zu mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

20

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverlack sein. Zu diesem Zweck kann das Vernetzungsmittel mikroverkapselt sein, wenn es sich um ein Polyisocyanat handelt. Dieser Pulverlack kann dann gegebenenfalls in Wasser
25 dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Lack resultiert.

- Der Beschichtungsstoff kann des weiteren ein vorstehend beschriebenes Zwei- oder Mehrkomponentensystem sein, bei dem zumindest das Vernetzungsmittel getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der
30 Verwendung zu diesen hinzugegeben wird. In diesem Falle kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch wäßrig sein, wobei das

Vernetzungsmittel vorzugsweise in einer ein Lösemittel enthaltenden Komponente vorliegt.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff Bestandteil eines sogenannten
5 Mischsystems oder Modulsystems sein, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-A-41 10 520, EP-A-0 608 773, EP-A-0 614 951 oder EP-A-0 471 972 beschrieben werden.

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs aus seinen Bestandteilen weist keine
10 Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren.

15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere Mehrschichtlackierungen ML, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung
20 der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten
25 oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung auch für Anwendungen außerhalb der Kfz-Lackierung, insbesondere Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, in Betracht. Im Rahmen der
30 industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte,

Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

- 5 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.
- 10 Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN
- 15 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.
- 20 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.
- 25 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.

In einer ersten bevorzugten Variante umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- 5 (III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks auf die Füllerschicht und
- (IV) Härtung der Unidecklackschicht, wodurch die Unidecklackierung
- 10 resultiert.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 15 (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- 20 (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).
- 25

Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 30 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

- (II) Härtung der Füllerslacksschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislacksschicht durch Applikation eines Basislacks auf
5 die Füllerschicht,
- (IV) Trocknen der Basislacksschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlacksschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die
10 Basislacksschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Basislacksschicht und der Klarlacksschicht,
wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-
naß-Verfahren).

15

Welche bevorzugte Variante gewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML. So wird insbesondere die dritte Variante bei der Automobilserienlackierung besonders bevorzugt angewandt.

20

Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML einen unterschiedlichen Aufbau aufweisen.

In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen
25 Mehrschichtlackierung ML liegen

(1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht und

(2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung

30

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- 5 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (3) eine Klarlackierung

10

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer dritten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

15

- (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (2) eine Klarlackierung

20 in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Die dritte bevorzugte Variante wird insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substraten als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

30

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70
5 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der
10 oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff
15 selbst, betrieben wird.

Sofern der Beschichtungsstoff Bestandteile enthält, die mit aktinischer Strahlung vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch
20 werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Im allgemeinen werden die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer
25 Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 µm, im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis
30 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 µm, und im Falle der

Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 μm .

Erfindungsgemäß können die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die Basislackschicht vor der Applikation der Klarlackschicht gar nicht oder nur partiell auszuhärten, um sie anschließend gemeinsam mit der Klarlackschicht auszuhärten (Naß-in-naß-Verfahren).

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt

werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung
5 des Beschichtungsstoffs durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies
10 kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

15

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu
20 öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte
25 Hinterschnidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise
30 in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings

and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache
5 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch
alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und
Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen
10 angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend
eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet,
kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung
mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als
vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und
15 hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden
Einzelfall besonders gut geeignet ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens
gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML weisen ein hervorragendes
20 Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik,
Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die
erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML die vom Markt geforderte hohe
optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme
wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung
25 (mudcracking) in den Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder
Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen auf.

Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML einen
hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of
30 the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie ist

witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der
5 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.

Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe der
10 vorstehend beschriebenen Verfahren eine Mehrschichtlackierung realisiert werden kann, welche ausschließlich auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen basiert.

Demzufolge weisen auch die erfindungsgemäßen Substrate besondere Vorteile
15 wie eine längere Gebrauchsdauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf.

Beispiele

20 Beispiel 1

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters 1

In einen 4 Liter-Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler,
25 Wasserabscheider und regelbarer Heizung, wurden 195 Gewichtsteile Hexandiol-1,6, 720 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 334 Gewichtsteile 2,4-Diethyloctan-1,5-diol, 131 Gewichtsteile Isononansäure, 1272 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 104 Gewichtsteile Xylol eingewogen. Die resultierende Mischung wurde langsam auf maximal 225 °C aufgeheizt und bei
30 dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von 16 mg KOH/g und einer Viskosität von 12 dPas (60 %ig in Solventnaphtha) kondensiert. Die resultierende

Reaktionsmischung wurde anschließend abkühlen lassen und bei 130 °C mit 1530 Gewichtsteilen Solventnaphtha angelöst. Die resultierende Lösung des erfindungsgemäßen Polyesters wies einen Festkörpergehalt von 58,5 Gew.-%, eine Säurezahl von 16,3 mg KOH/g und eine Viskosität von 11 dPas (Original) auf.

Beispiel 2

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters 2

In einen 4 Liter-Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserabscheider und regelbarer Heizung, wurden 383 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 355 Gewichtsteile 2,4-Diethyloctan-1,5-diol, 69 Gewichtsteile Isononansäure, 676 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 59 Gewichtsteile Xylol eingewogen und langsam auf maximal 225 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von 17 mg KOH/g und einer Viskosität von 12 dPas (60 %ig in Solventnaphtha) kondensiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde anschließend abkühlen lassen und bei 130 °C mit 840 Gewichtsteilen Solventnaphtha angelöst. Die resultierende Lösung des erfindungsgemäßen Polyesters wies einen Festkörpergehalt von 59,5 Gew.-%, eine Säurezahl von 17,1 mg KOH/g und eine Viskosität von 13 dPas (Original) auf.

Beispiel 3

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks 1

In ein Rührgefäß mit mechanischem Rührer wurden 68,6 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Polyesters 1 gemäß Beispiel 1, 1,0 Gewichtsteile Tinuvin® 292 (Lichtschutzmittel der Firma Ciba-Geigy), 1,5 Gewichtsteile Tinuvin® 1130 (Lichtschutzmittel der Firma Ciba-Geigy), 10 Gewichtsteile Butyldiglykolacetat,

9 Gewichtsteile Butylglykolacetat, 7 Gewichtsteile Methoxypropylacetat, 9,3 Gewichtsteile Butylacetat und 0,2 Gewichtsteile BYK® 310 (Verlaufmittel der Firma Byk) eingewogen und vermischt. Zur resultierenden Mischung wurden kurz vor der Applikation 24,1 Gewichtsteile eines Vernetzungsmittels auf der Basis von Hexamethylen-diisocyanat gegeben, wonach das Zweikomponentensystem homogenisiert wurde.

Beispiel 4

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML 1

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML wurden übliche und bekannte Prüftafeln aus Stahl verwendet, welche mit einer Elektrotauchlackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen Elektrotauchlack, und mit einer Füllerschicht, hergestellt aus einem handelsüblichen Füller, lackiert waren. Auf die Füllerschicht wurde in üblicher und bekannter Weise ein handelsüblicher Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 - 15 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Abschließend wurde der erfindungsgemäß Klarlack 1 des Beispiels 3 mit einer Schichtdicke von 40 - 45µm appliziert, wonach der Basislack und der Klarlack während 20 Minuten bei 140°C gehärtet wurden (naß-in-naß-Verfahren).

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML erwies sich als außerordentlich beständig gegenüber Kondenswasser: Kondenswasser-Konstantklimatetest nach DIN 50017 und 53209: keine Blasen, Kennzahl 0.

Auch die Zwischenschichthaftung war hervorragend: Gitterschnitt mit Tesaabriß nach DIN EN ISO 2409: GT 0.

30 Die Verformbarkeit der Lackierung nach DIN EN ISO 1520: 1995-04 war ebenfalls sehr gut: Erichsentiefung: 6,2 mm.

Diese Werte belegen die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung, des erfindungsgemäßen Klarlacks und des erfindungsgemäßen Polyesters.

5

Beispiel 5

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks 2

- 10 Beispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle des erfindungsgemäßen Polyesters 1 gemäß Beispiele 1 der erfindungsgemäße Polyester 2 gemäß Beispiel 2 verwendet wurde.

Beispiel 6

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML 2

- Beispiel 4 wurde wiederholt, nur das anstelle des erfindungsgemäßen Klarlacks 1 gemäß Beispiel 3 der erfindungsgemäße Klarlack 2 gemäß Beispiel 5 verwendet
20 wurde. Es resultierten die gleichen vorteilhaften Ergebnisse.

Oligomere und Polymere auf der Basis von Diethyloctandiolen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Patentansprüche

- 5 1. Oligomere und Polymere, die mindestens ein stellungsisomeres Diethyloctandiol als Monomerbaustein enthalten.
- 10 2. Oligomere und Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 3,4-, 3,5-, 3,6- oder 4,5-Diethyloctandiol ist.
3. Oligomere und Polymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein 2,4-Diethyloctandiol ist.
- 15 4. Oligomere und Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -20 5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol ist.
5. Oligomere und Polymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein Diethyloctan-1,5-diol ist.
- 25 6. Oligomere und Polymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol 2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist.
- 30 7. Oligomere und Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze handelt.

8. Oligomere und Polymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide oder Copolymere sind, die Ether -, Ester -, Carbonat -, Urethan-,
5 Harnstoff-, Amid- und/oder Imidgruppen in den Oligomer- und/oder Polymerketten enthalten.
9. Oligomere und Polymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze Polyester,
10 Polyurethane, Polyester-co-polyether, Polyester-co-polycarbonate, Polyester-co-polyurethane, Polyester-co-polyamide, Polyester-co-polyharnstoffe oder Polyester-co-polyimide sind.
10. Oligomere und Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
15 gekennzeichnet, daß sie linear und/oder verzweigt und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaut sind, eine Kern-Schale-Struktur aufweisen und/oder als vernetzte Mikroteilchen vorliegen.
11. Oligomere und Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
20 gekennzeichnet, daß sie
- funktionelle Gruppen, die mit komplementären funktionellen Gruppen, die sich in den Oligomeren und Polymeren selbst und/oder in getrennt hiervon vorliegenden Verbindungen befinden,
25 Vernetzungsreaktionen eingehen, und/oder
 - funktionelle Gruppen, die bei der Einwirkung von aktinischer Strahlung miteinander oder mit anderen Gruppen reagieren,
30 aufweisen.

12. Oligomere und Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit olefinisch ungesättigten Monomeren gepropft sind.
- 5 13. Verwendung der Oligomeren und Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken.
- 10 14. Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Oligomer und/oder Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 enthalten.
- 15 15. Verwendung der Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe gemäß Anspruch 14, für die Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern, Klebschichten und dekorativen und/oder schützenden Beschichtungen, insbesondere Lackierungen.
- 20 16. Formteile, Folien und Fasern, herstellbar aus Formmassen gemäß Anspruchs 14.
17. Klebschichten, herstellbar aus Klebstoffen gemäß Anspruch 14.
- 25 18. Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, herstellbar aus Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, gemäß Anspruch 14.
19. Substrate, welche mindestens eine Klebschicht gemäß Anspruch 17 und/oder mindestens eine Beschichtung, insbesondere Lackierung, gemäß Anspruch 18 aufweisen.
- 30 20. Substrate nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Formteile, Folien und Fasern gemäß Anspruch 16,

Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive
elektrotechnische Bauteile, Coils und Emballagen, oder Möbel handelt.